

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27211 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 175/06, 5/24, C08G 18/08
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09754
- (22) Internationales Anmeldedatum:
5. Oktober 2000 (05.10.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 48 821.5 9. Oktober 1999 (09.10.1999) DE
- (51) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WILKE, Guido [DE/DE]; Strassburger Weg 69, 48151 Münster (DE).
- (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTING HYDROPRIMER FOR PLASTICS

(54) Bezeichnung: ELEKTRISCH LEITFÄHIGER HYDROPRIMER FÜR KUNSTSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to an electrically conducting hydroprimer comprising at least one component (I), which itself comprises at least one aqueous polyurethane dispersion (A) and at least one electrically conducting pigment (B), and at least one component (II), which itself comprises a polyisocyanate. At least one of the components (I) and/or (II) comprises an aromatic solvent. The invention further relates to the use of said hydroprimer for producing multi-coat coloured or special effect paints for plastic components and plastic components coated with said multi-coat paints.

(57) Zusammenfassung: Elektrisch leitfähiger Hydroprimer für Kunststoffe, enthaltend mindestens eine Komponente (I), enthaltend mindestens eine wäßrige Polyurethandispersion (A) und mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment (B); und (II) mindestens eine Komponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat, wobei mindestens eine der Komponenten (I) und/oder (II) mindestens ein aromatisches Lösemittel enthält; sowie die Verwendung der Hydroprimer für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen für Kunststoffteile und Kunststoffteile, die mit diesen Mehrschichtlackierungen beschichtet sind.

WO 01/27211 A1

Elektrisch leitfähiger Hydroprimer für Kunststoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen elektrisch leitfähigen Hydroprimer (Grundierung auf Wasserbasis) für Kunststoffe. Des weiteren betrifft die
5 vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zum Lackieren von Kunststoffen.

In der Industrie werden heute zunehmend Formteile auf Kunststoffbasis verwendet, die zusammen mit Metallteilen eingesetzt werden und die einer Lackierung bedürfen. Dies gilt insbesondere für Kraftfahrzeugteile, die in
10 zunehmendem Maße aus Kunststoffteilen gefertigt werden, wie beispielsweise Stoßfängerverkleidungen, Spoiler, Schweller, Radhausverkleidungen und seitliche Verkleidungen bzw. Schutzleisten.

Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, insbesondere der Kälteschlagzähigkeit,
15 enthalten diese Kunststoffe hydrophobe oligomere Kautschuke, die mit wäßrigen Lacken grundsätzlich nicht verträglich sind. Diese Kautschuke tragen zu der Bildung einer hydrophoben Grenzschicht zwischen Hydroprimer und Kunststoffteil und somit zur Delamination der Mehrschichtlackierung bei.

20 Diesem Problem kann man durch die Verwendung von Grundierungen oder Primern auf der Basis von organischen Lösemitteln begegnen, die ein gewisse Anlösen oder Anquellen der Kunststoffoberfläche und damit eine bessere Verankerung der Primerschicht bewirken. Der hohe Gehalt an Lösemitteln kann jedoch zu einer Schädigung des Kunststoffteils, beispielweise durch Mikrorisse,
25 führen. Außerdem werden bei der Herstellung, der Applikation und der Härtung erhebliche Mengen an Lösemitteln freigesetzt, was aus Gründen des Umweltschutzes nicht mehr vertretbar ist.

Die Delamination von Hydroprimerlackierungen könnte verhindert werden, indem
30 man die Hydroprimerschicht bei Temperaturen $>100^{\circ}\text{C}$ einbrennt. Dies verbietet

sich indes im Hinblick auf die fehlende Formstabilität der allermeisten Kuststoffe bei diesen Temperaturen von selbst. Auch durch ein Beflammen der Oberfläche der Kunststoffteile kann die Delamination der Hydroprimerlackierung unterdrückt werden. Allerdings stellt diese Vorbehandlung einen zusätzlichen
5 Verfahrensschritt und damit einen zusätzlichen Kostenfaktor und eine zusätzliche Fehlerquelle dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Hydroprimer für Kunststoffteile zu finden, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr
10 länger aufweist, sondern es gestattet, Hydroprimerlackierungen für Mehrschichtlackierungen herzustellen, die auch auf unbeflammten Kunststoffoberflächen und nach der thermischen Härtung bei Temperaturen $<100^{\circ}\text{C}$ fest haften und nicht delaminieren sowie die nachfolgende elektrostatische Spritzapplikation von Unidecklacken, Basislacken und/oder
15 Klarlacken unterstützen bzw. ermöglichen. Außerdem sollen die Primerlackierungen im Rahmen einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung eine vorzügliche Zwischenschichthaftung haben.

Demgemäß wurde der neue Hydroprimer für Kunststoffe gefunden, der
20

I) mindestens eine Komponente, enthaltend

A) mindestens eine wäßrige Polyurethandispersion

25 B) mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment; und

II) mindestens eine Komponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat,

enthält, wobei mindestens eine der Komponenten I und/oder II mindestens ein
30 aromatisches Lösemittel (D) enthält.

Im folgenden wird der neue elektrisch leitfähige Hydroprimer für Kunststoffe als „erfindungsgemäßer Hydroprimer“ bezeichnet.

5 Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung farb- und/oder
effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Kunststoffteilen durch

1a) Applikation des erfindungsgemäßen Hydroprimers und thermische
Härtung der resultierenden Hydroprimerschicht, wodurch die elektrisch
10 leitfähige Hydroprimerlackierung resultiert; oder alternativ

1b) Applikation des erfindungsgemäßen Hydroprimers gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 10, Trocknen der resultierenden elektrisch leitfähigen
Hydroprimerschicht, Applikation einer hellen Hydroprimerschicht und
15 gemeinsame thermische Härtung der resultierenden elektrisch leitfähigen
Hydroprimerschicht und der hellen Hydroprimerschicht, wodurch die
elektrisch leitfähige Hydroprimerschicht und die helle Hydroprimerschicht
resultiert; und

20 2a) Applikation eines Unidecklacks und thermische Härtung der
resultierenden Unidecklackschicht, wodurch eine Unidecklackierung
resultiert; oder alternativ

2b) Applikation eines Wasserbasislacks und Antrocknen der resultierenden
25 Wasserbasislackschicht und

3) Applikation eines Klarlacks und gemeinsame thermische Härtung oder
thermische Härtung und Härtung mit aktinischem Licht der resultierenden
Klarlackschicht und der Wasserbasislackschicht, wodurch die
30 Basislackierung und die Klarlackierung resultieren;

gefunden.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung farb- und/oder
5 effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Kunststoffteilen der Kürze halber als
„erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Des weiteren wurde die neue farb- und oder effektgebende
Mehrschichtlackierung für Kunststoffteile gefunden, die die folgenden Schichten
10 in der angegebenen Reihenfolge übereinanderliegend enthält:

1a) eine erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung oder alternativ

1a) eine erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung und
15

1b) eine helle Hydroprimerlackierung sowie

2a) eine Unidecklackierung oder alternativ

20 2b) eine Basislackierung und

3) eine Klarlackierung.

Im folgenden wird die neue farb- und oder effektgebende Mehrschichtlackierung
25 für Kunststoffteile als erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung“ bezeichnet.

Nicht zuletzt wurden die neuen Kunststoffteile gefunden, die mit mindestens einer
erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung und/oder mit mindestens einer gemäß
dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierung

beschichtet sind und die im folgenden als erfindungsgemäße Kunststoffteile bezeichnet werden.

Weitere Erfindungsgegenstände ergeben sich aus der nachfolgenden
5 Beschreibung.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ausgerechnet durch die Zugabe vergleichsweise geringer Mengen eines
10 aromatischen Lösemittels zu dem erfindungsgemäßen Hydroprimer gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, daß durch diese Maßnahme nicht nur die Probleme der Haftung zwischen den Kunststoffteilen und der Hydroprimerlackierung, sondern auch zwischen der Hydroprimerlackierung und den hierauf befindlichen sonstigen Lackierungen, insbesondere der hellen
15 Hydroprimerlackierung, der Unidecklackierung oder der Basislackierung/Klarlackierung gelöst werden konnte und dies bei Anwendung einer Härtungstemperatur $\leq 100^{\circ}\text{C}$. Hierbei erweist sich als weiterer überraschender Vorteil des erfindungsgemäßen Hydroprimers, daß er keine Schädigung der Kunststoffteile etwa durch Mikrorißbildung bewirkt und die
20 Emission organischer Verbindungen bei der Handhabung und der Härtung des erfindungsgemäßen Hydroprimers gegenüber herkömmlichen Hydroprimern nur unwesentlich gesteigert ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Hydroprimer handelt es sich um ein Zwei- oder
25 Mehrkomponentensystem, insbesondere um ein Zweikomponentensystem.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel, insbesondere die wäßrige Bindemitteldispersion, und das Vernetzungsmittel getrennt voneinander in
30 mindestens zwei Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation

zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel, insbesondere die wäßrige Bindemittelispersion, und Vernetzungsmittel bereits bei Temperaturen $\leq 100^{\circ}\text{C}$, insbesondere bei Raumtemperatur, miteinander reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate wie Kunststoffteile angewandt.

Demnach enthält der erfindungsgemäße Hydroprimer mindestens eine, insbesondere eine, Komponente I sowie mindestens eine, insbesondere eine, Komponente II oder er besteht aus diesen Komponenten.

10

Die Komponente I enthält als wesentlichen Bestandteil mindestens eine, insbesondere eine Polyurethandispersion (A).

Geeignete Polyurethandispersionen (A) sind üblich und bekannt und im Handel erhältlich. Sie enthalten bekanntermaßen mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Polyurethan (A), bei denen es sich insbesondere um Polyester-Polyurethane (A) handelt.

Geeignete Polyester-Polyurethane (A) enthalten üblicherweise (potentiell) kationische funktionelle Gruppen (a11) oder (potentiell) anionische funktionelle Gruppen (a12). Anstelle dieser funktionellen Gruppen oder zusätzlich zu diesen können sie nichtionische funktionellen Gruppen (a13) auf der Basis von Polyalkylenethern enthalten.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a11), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynguppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

30

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (a11) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere
5 aber quaternäre Ammoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a12), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere
10 Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (a12) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.
15

Die Auswahl der Gruppen (a11) oder (a12) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen, insbesondere keine unerwünschte Komplex- und/oder Salzbildung und/oder Vernetzungsreaktion mit den weiteren Bestandteilen der Komponente I oder sonstiger Bestandteile des erfindungsgemäßen Hydroprimers eintreten. Der
20 Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens treffen.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (a11) sind anorganische und organische Säuren wie
25 Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (a12) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise
30

Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen.

5

Im allgemeinen wird die Menge an Neutralisationsmittel so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (a11) oder (a12) des Polyester-Polyurethans (A) neutralisiert werden.

10 Die Polyester-Polyurethane (A) werden erhalten durch die Umsetzung von

- Polyesterpolyolen und
- Verbindungen, durch welche die stabilisierenden (potentiell) ionischen
15 Gruppen (a11) oder (a12) und/oder die nichtionischen funktionellen Gruppen (a13) eingeführt werden, sowie gegebenenfalls
- Polyaminen und
- 20 - Aminolakoholen

mit Polyisocyanaten.

Die Polyesterpolyole sind erhältlich durch Umsetzung von

25

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie

- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und
5 cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder
aliphatische, insbesondere aromatische, Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure,
Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder
10 Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw.
Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb
bevorzugt verwendet wird.

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte
15 Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adi-
pinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,
Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure oder Dimerfettsäuren oder
Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure,
Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind
20 und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte
Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-
Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-
25 Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure,
1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricy-
clodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydro-
phthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer
trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Polyolen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt
5 werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich
10 vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

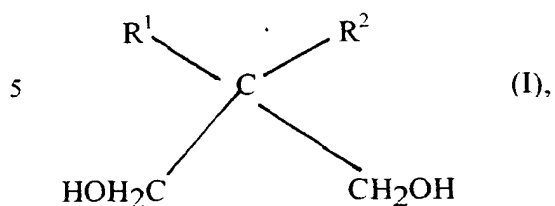
Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole. Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen
15 verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen.

Geeignete Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol,
20 Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole. Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden.

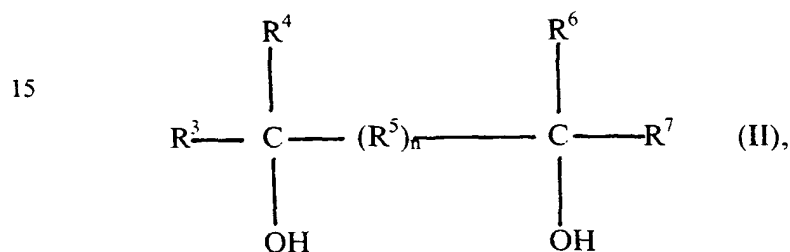
25

30

Weitere Beispiele geeigneter Diole sind Diole der Formel I oder II:



10 in der R^1 und R^2 jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R^1 und/oder R^2 nicht Methyl sein darf;



20 in der R^3 , R^4 , R^6 und R^7 jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R^5 einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

25

Als Diole I der allgemeinen Formel I sind alle Propandiole der Formel geeignet, bei denen entweder R^1 oder R^2 oder R^1 und R^2 nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3,

30

1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

Als Diole II der allgemeinen Formel II können beispielsweise 2,5-Dimethyl-
5 hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5,
2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

Von diesen Diolen sind Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und
10 werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Die vorstehend genannten Diole können auch als solche für die Herstellung der Polyester-Polyurethane mit eingesetzt werden.

15 Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Die vorstehend genannten Triole können auch als solche für die Herstellung der Polyester-Polyurethane mit eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339
20 433).

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.- Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole,
25 Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und

(cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung
5 eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die
Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden
Polyesteranteilen der Formel $-(\text{-CO-}(\text{CHR}^8)_m\text{-CH}_2\text{-O-})-$ aus. Hierbei ist der
Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^8 = Wasserstoff, ein Alkyl-,
Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12
10 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten
übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprönsäure,
Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ###-Caprolacton,
15 bei dem m den Wert 4 hat und alle R^8 -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt.
Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie
Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan
gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie
Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton
20 umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole,
die durch Reaktion von beispielsweise ###-Caprolactam mit niedermolekularen
Diolen hergestellt werden.

Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von
25 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000, könne neben den vorstehend
beschriebenen Polyesterpolyolen verwendet werden. Gut geeignete Polyetherdiole
sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $\text{H-}(\text{-O-}(\text{CHR}^9)_o\text{-})_p\text{OH}$, wobei
der Substituent R^9 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter
Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100,

bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

- 5 Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polyurethane in Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethane gewährleisten. Sie dienen dann als kettenständige funktionelle nichtionische Gruppen (a13).

10

Die Einführung von (potentiell) kationischen funktionellen Gruppen (a11) erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der
15 angestrebten Aminzahl berechnet werden.

Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen die Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden.

20

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe vor der Bildung der kationischen Gruppe (b11) wieder hydrolysiert wird, oder N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-
25 dimethylolethyl- oder -propylamin.

Die Einführung von (potentiell) anionischen Gruppen (a12) in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte

Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind solche, die zwei gegenüber
5 Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am ###-ständigem Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe
10 oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind
15 die ###,###-Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^{10}-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^{10} für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut geeigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte
20 Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise ###,###-Diaminovaieriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.

25 Nichtionische stabilisierende Poly(oxyalkylen)gruppen (a13) können als laterale oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können beispielsweise Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $R^{11}O-(CH_2-CH^{12}-O)_r H$ in der R^{11} für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R^{12} für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6
30 Kohlenstoffatomen und der Index r für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht,

eingesetzt werden. (vgl. die Patentschriften EP-A-0 354 261 oder EP-A-0 424 705).

Als Polyisocyanate kommen grundsätzlich alle der üblichen und bekannten, auf dem Lackgebiet verwendeten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanate und Polyisocyanataddukte in Betracht, welche auch als Lackpolyisocyanate bezeichnet werden. Besonders gut geeignete Polyisocyanate sind Diisocyanate.

10

Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, flüssiges Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, das durch Phosgenierung von Isomerengemischen des Bis(4-aminocyclohexyl)methans oder durch fraktionierte Kristallisation von handelsüblichem Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan gemäß den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 93 785 erhältlich ist; Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410

30

von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, m-Tetramethylxylylendiisocyanat (= 1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol oder Toluylendiisocyanat.

Neben den Diisocyanaten können höherfunktionelle Polyisocyanate mit einer statistischen mittleren Funktionalität von 2,5 bis 6, insbesondere 2,5 bis 5, in untergeordneten Mengen verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die nicht zu einer Gelierung der Polyester-Polyurethane (A) führen.

Beispiele geeigneter höherfunktioneller Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Diisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Hamstoff-, Carbodiimid und/oder Urettdiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden die vorstehend im Detail beschriebenen Diisocyanate verwendet.

25

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Urettdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanataddukten auf Basis von Hexamethylenendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylenendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

30

Die Gelierung kann auch durch die Mitverwendung kettenabbrechender Monoisocyanate verhindert werden. Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind Hexylisocyanat, Nonylisocyanat, Laurylisocyanat, Stearylisocyanat oder
5 Phenylisocyanat.

Der Einsatz von Polyolen, Polyaminen und Aminoalkoholen führt zur Molekulargewichtserhöhung der Polyurethane (A).

10 Geeignete Polyole für die Kettenverlängerung sind Polyole mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-
15 Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder deren Mischungen (vgl. Patentschriften EP-A- 0 339 433, EP-A- 0 436 941, EP-A- 0 517 707).

20 Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter
25 aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-
30 1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-

Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

- 5 Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein
10 Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

15

- Die Polyurethane können endständige und/oder laterale olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten. Gruppen dieser Art können beispielsweise mit Hilfe von Verbindungen eingeführt werden, welche mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe, insbesondere Hydroxylgruppe, und mindestens eine Vinylgruppe
20 aufweisen. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind Trimethylolpropanmonoallylether oder Trimethylolpropanmono(meth)acrylat.

- Die Polyurethane (A) können mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen gepfropft werden. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender
25 Polyurethane (A), welche als Pfropfmischpolymerisate vorliegen, sind aus den Patentschriften EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 730 613 bekannt.

Die Herstellung der Polyurethane (A) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Polyurethanchemie.

- 5 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Hydroprimers werden die Polyurethane mit den vorstehend beschriebenen Neutralisationsmitteln neutralisiert und in Wasser dispergiert, so daß eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von vorzugsweise 10 bis 70, bevorzugt 20 bis 60, besonders bevorzugt 25 bis 50 und insbesondere 30 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Dispersion, resultiert.

10

Der weitere wesentliche Bestandteil der Komponente I des erfindungsgemäßen Hydroprimers ist mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment (B). Beispiele geeigneter elektrisch leitfähiger Pigmente (B) sind Metallpigmente, Leitfähigkeitsruße, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat.

- 15 Besonders gut geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind die Leitfähigkeitsruße. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Metallpigmente«, S. 381, und »Leitfähige Pigmente«, S. 354, verwiesen.

- 20 Der Gehalt des erfindungsgemäßen Hydroprimers an elektrisch leitfähigen Pigmenten (B) kann sehr breit variieren und liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 8, besonders bevorzugt 0,5 bis 7, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 6 und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäßen Hydroprimers.

25

Der erfindungsgemäße Hydroprimer kann lackübliche Additive (C) in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Additive (C) sind

- organische und/oder anorganische Pigmente, Korrosionsschutzpigmente
30 und/oder Füllstoffe wie Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk,

- 5 Bentonit oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel, organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl, Titandioxid, Ruß, Eisenoxid, Zinkphosphat oder Bleisilikat; diese Additive können auch über Pigmentpasten in die erfindungsgemäßen Hydroprimer eingearbeitet werden;
- Radikalfänger;
 - 10 - organische Korrosionsinhibitoren;
 - Katalysatoren für die Vernetzung wie anorganische und organische Salze und Komplexe des Zinns, Bleis, Antimons, Wismuts, Eisens oder Mangans, vorzugsweise organische Salze und Komplexe des Wismuts und
15 des Zinns, insbesondere Wismutlactat, -ethylhexanoat oder -dimethylolpropionat, Dibutylzinnoxid oder Dibutylzinndilaurat ;
 - Slipadditive;
 - 20 - Polymerisationsinhibitoren;
 - Entschäumer;
 - Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte
25 Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbon-säuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenole;

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polurethane;
- 5 - Haftvermittler;
- Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- 10 - Flammschutzmittel;
- niedermolekulare, oligomere und hochmolekulare Reaktivverdünner, die an der thermischen Vernetzung teilnehmen können, insbesondere Polyole wie Tricyclodecandimethanol, dendrimere Polyole, hyperverzweigte Polyester, Polyole auf der Basis von Metatheseoligomeren oder verzweigten Alkanen mit mehr als acht Kohlenstoffatomen im Molekül;
- 15 - Antikratermittel;
- 20 - wassermischbare organische Lösemittel und/oder
- rheologiesteuernde Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate, vorzugsweise Smektite, insbesondere Montmorillonite und Hectorite, wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des
- 25 Montmorillonit-Typs oder anorganische Schichtsilikate wie
- 30

Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und
Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des
Montmorillonit-Typs (ergänzend wird auf das Buch von Johan Bielemann
»Lackadditive«, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 17 bis
5 30, verwiesen); Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit
ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol,
Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon,
Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder
Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder
10 hydrophob modifizierte Polyacrylate; oder assoziative Verdickungsmittel
auf Polyurethanbasis, wie sie in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Verdickungsmittel«,
Seiten 599 bis 600, und in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan
Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 51 bis 59 und
15 65, beschrieben werden;

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch
„Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998,
beschrieben.

20

Die Komponente II des erfindungsgemäßen Hydroprimers enthält mindestens ein
Polyisocyanat oder sie besteht aus mindestens einem Polyisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

25

Bevorzugt werden die Polyisocyanate mit 2,5 bis 6, insbesondere 2,5 bis 5
Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Vorteilhafterweise sind diese
Polyisocyanate flüssig und weisen vorteilhafterweise Viskositäten von 100 bis
10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und – sofern das manuelle Vermischen der
30 Komponenten I und II vorgesehen ist – insbesondere 1000 bis 2000 mPas (bei

- 23°C) auf. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert
- 5 innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.
- 10 In dem erfindungsgemäßen Hydroprimer kann das Verhältnis von Komponente I zu Komponente II sehr breit variieren. Es richtet sich vor allem nach der Konzentration der isocyanatreaktiven Gruppen in der Komponente I, insbesondere in dem Polyurethan (A), insbesondere in dem Polyester-Polyurethan (A), und/oder nach der Vernetzungsdichte, die in der erfindungsgemäßen
- 15 Hydroprimerlackierung vorliegen sollen. Vorteilhafterweise liegt dieses Verhältnis I : II bei 100 : 1 bis 100 : 20, bevorzugt 100 : 2 bis 100 : 15, besonders bevorzugt 100 : 3 bis 100 : 13, ganz besonders bevorzugt 100 : 10 bis 100 : 3,5 und insbesondere 100 : 8 bis 100 : 4.
- 20 Der erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Hydroprimers ist mindestens ein aromatisches Lösemittel (D). Das aromatische Lösemittel oder Lösemittelgemisch ist in der Komponente I oder in der Komponente II enthalten. Es kann aber auch in beiden Komponenten I und II enthaltend sein. Welcher Variante jeweils der Vorzug gegeben wird, richtet sich in der Hauptsache danach,
- 25 in welcher Komponente das aromatische Lösemittel (D) am besten gelöst oder dispergiert werden kann. Der Fachmann kann daher die jeweils günstigste Variante anhand einfacher Vorversuche ermitteln. In den allermeisten Fällen erweist sich die Zugabe des aromatischen Lösemittels (D) zu der Komponente I als besonders vorteilhaft und wird deshalb besonders bevorzugt angewandt.

Als aromatische Lösemittel (D) kommen grundsätzlich alle üblichen und bekannten flüssigen aromatischen Verbindungen in Betracht, die mit den übrigen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Hydroprimers, insbesondere den Polyisocyanate, bei den für die Herstellung, die Lagerung, die Applikation und die thermische Härtung der erfindungsgemäßen Hydroprimer angewandten Temperaturen keine unerwünschten Reaktionen eingehen.

Geeignete aromatische Lösemittel (D) werden ausgewählt aus der Gruppe enthaltend unsubstituierte oder mit Alkyl-, Cycloalkyl-, Perhalogenalkyl-, Perhalogenycycloalkyl- Alkyloxy-, Cycloalkoxy- und/oder Perhalogenalkyloxygruppen mono-, di- oder trisubstituierte einkernige oder mehrkernige Aromaten oder Heteroaromaten, wobei die genannten Gruppen auch cyclisch mit dem oder den aromatischen Kernen verknüpft sein können, sowie mit Nitril- und/oder Nitrogruppen und/oder Halogenatomen mono-, di- oder trisubstituierte einkernige oder mehrkernige Aromaten oder Heteroaromaten.

Beispiele geeigneter Alkylgruppen sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butylgruppen.

Beispiele geeigneter Cycloalkylgruppen sind Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen.

Beispiele geeigneter Perhalogenalkylgruppen sind Trifluormethyl-, Pentafluorethyl- und Nonafluorbutylgruppen.

25

Beispiele geeigneter Alkoxygruppen sind Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy- und Butoxygruppen.

Beispiele geeigneter Cycloalkoxygruppen sind Cyclopentoxy- und Cyclohexoxygruppen.

30

Beispiele geeigneter Perfluoralkoxygruppen sind Trifluormethoxy-, Pentafluorethoxy- und Nonafluorbutoxygruppen.

- 5 Beispiele geeigneter cyclisch verknüpfter Gruppen sind Propan-1,3-diyl-, Butan-1,4-diyl-, 1-Oxabutan-1,4-diyl-, 2-Oxabutan-1,4-diyl- und 1,4-Dioxabutan-1,4-diylgruppen.

Beispiele geeigneter Halogenatome sind Fluor, Chlor oder Brom.

10

Vorzugsweise werden als aromatische Lösemittel (D) einkernige Aromaten und/oder Heteroaromaten verwendet. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem aromatischen Kern um einen Benzolkern und bei dem heteroaromatischen Kern um einen Thiophen-, Pyridin- und/oder Triazinkern. Ganz besonders
15 bevorzugt wird der Benzolkern angewandt.

Beispiele geeigneter aromatischer Lösemittel (D) auf der Basis des Benzolkerns sind Benzol, Toluol, o-, m- und/oder p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Hemellitol, Ethylbenzol, Cumol, p-Cymol, tert.-Butylbenzol, Chlorbenzol, o-, m-
20 und/oder p-Dichlorbenzol, Fluorbenzol, o-, m- und/oder p-Difluorbenzol, Perfluorbenzol, Nitrobenzol, Benzonitril, Methoxybenzol, Ethoxybenzol oder Thiophen, von denen die Xylole besonders bevorzugt verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt werden technische Gemische der Xylole angewandt, die Spuren von weiteren alkylierten Aromaten enthalten. Die reinen Xylolisomeren,
25 die Isomerengemische und die technischen Gemische werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als „Xylol“ bezeichnet.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Hydroprimers an aromatischen Lösemitteln (D) kann sehr breit variieren. Generell gilt, daß nicht so viel an aromatischen
30 Lösemitteln (D) angewandt werden darf, daß die Kunststoffteile in einem

unerwünscht hohen Ausmaß angelöst werden. Außerdem darf es nicht zu einer Entmischung oder Phasentrennung im erfindungsgemäßen Hydroprimer und/oder in der Komponente I kommen. Nach unten ist der Anteil an aromatischen Lösemitteln (D) nur dadurch begrenzt, daß so viel an Lösemitteln (D) verwendet werden muß, daß der erfindungsgemäße Effekt eintritt. Vorzugsweise werden 0,1 bis 10, bevorzugt 0,15 bis 8, besonders bevorzugt 0,2 bis 6, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 4 und insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den erfindungsgemäßen Hydroprimer, an aromatischen Lösemitteln (D) verwendet.

- 10 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Hydroprimers weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und -vorrichtungen wie Dissolver und/oder Rührwerksmühlen.

Der erfindungsgemäße Hydroprimer dient der Herstellung der erfindungsgemäßen farb-und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, wobei insbesondere das erfindungsgemäße Verfahren angewandt wird.

Erfindungsgemäß können mit dem erfindungsgemäßen Hydroprimer insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren alle Kunststoffe bzw. Kunststoffteile beschichtet werden, wie sie heutzutage üblicherweise angewandt werden. Beispiele solcher Kunststoffe sind ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) sowie deren Polymerblends, insbesondere PPE/PA, PC/PBT oder PC/ABS, und faserverstärkte Kunststoffe auf dieser Basis. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Hydroprimers und des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Kunststoffteile nicht mehr zu Zwecken der besseren Haftung des Hydroprimers durch Beflammen oder durch Plasmabehandlung vorbehandelt werden müssen.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von der Applikation des erfindungsgemäßen Hydroprimers auf die Oberfläche des zu beschichtenden Kunststoffteils und thermische Härtung der resultierenden Hydroprimerschicht, wodurch die erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung resultiert. Vorzugsweise
5 wird in diesem Verfahrensschritt und den nachfolgenden die thermische Härtung bei Temperaturen durchgeführt, bei denen keine Gefahr der Deformation der Kunststoffteile besteht. Vorzugsweise werden Temperaturen $\leq 100^{\circ}\text{C}$, insbesondere 80 bis 95°C angewandt.

10 Alternativ erfolgt in dem ersten Verfahrensschritt die Applikation des erfindungsgemäßen Hydroprimers, Trocken der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerschicht, Naß-in-naß-Applikation einer hellen Hydroprimerschicht und gemeinsame thermische Härtung der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerschicht und der hellen Hydroprimerschicht,
15 wodurch die erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung und die helle Hydroprimerlackierung resultieren.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender heller Hydroprimer sind ebenfalls Zweikomponentensysteme. Ihre Komponente I enthält mindestens ein in
20 Wasser gelöstes oder dispergiertes hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel und mindestens ein helles Pigment, und ihre Komponente II enthält mindestens ein Polyisocyanat. Als hydroxylgruppenhaltige Bindemittel kommen Polyester, Polyacrylate, Polyurethane, acrylierte Polyester und/oder acrylierte Polyurethane, insbesondere Polyurethane, in Betracht. Beispiele geeigneter Polyurethane sind
25 die vorstehend beschriebenen Polyurethane (A). Beispiele geeigneter heller Pigmente sind die vorstehend beschriebenen Pigmente (B) und (C) sowie die nachstehend beschriebenen Pigmente, sofern sie hell und deckend sind. Als Komponenten II kommen die vorstehend beschriebenen Komponenten II in Betracht. Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann
30 angewandt, wenn eine Farbtonanpassung zwischen der dunklen

erfindungsgemäßen Hydroprimerlackierung und der hellen Decklackierung oder Basislackierung erfolgen muß.

Im zweiten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die
5 Applikation eines Unidecklacks und thermische Härtung der resultierenden Unidecklacksschicht, wodurch eine Unidecklackierung resultiert.

Alternativ hierzu erfolgt im zweiten Verfahrensschritt die Applikation eines Wasserbasislacks und Antrocknen der resultierenden Wasserbasislacksschicht und
10 im dritten Verfahrensschritt die Applikation eines Klarlacks (Naß-in-naß-Verfahren) und die gemeinsame thermische Härtung oder thermische Härtung und Härtung mit aktinischem Licht (Dual Cure) der resultierenden Klarlacksschicht und der Wasserbasislacksschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren.

15

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Klarlackierung noch mit einem weiteren Klarlack beschichtet und die resultierende Klarlacksschicht thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung gehärtet werden, wodurch eine hochkratzfeste Klarlackierung (Sealer) resultiert.

20

Geeignete Wasserbasislacke enthalten mindestens ein in Wasser gelöstes oder dispergiertes hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel und mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment. Darüber hinaus können sie die vorstehend beschriebenen lacküblichen Additive (C) sowie übliche Vernetzungsmittel in den
25 bekannten wirksamen Mengen enthalten.

Geeignete Unidecklacke enthalten ebenfalls mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel und mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment. Darüber hinaus können auch sie die vorstehend

beschriebenen lacküblichen Additive (C) sowie übliche Vernetzungsmittel in den bekannten wirksamen Mengen enthalten.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise
5 Wasserbasislacke angewandt.

Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel sind Polyurethane und/oder acrylierte Polyurethane, insbesondere die vorstehend beschriebenen Polyurethane (A).

10

Darüber hinaus kann der Wasserbasislack noch mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat, einen hydroxylgruppenhaltigen Polyester und/oder einen hydroxylgruppenhaltigen acylierten Polyester als zusätzliche(s) Bindemittel enthalten.

15

Geeignete farb- und/oder effektgebender Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen hergestellt werden. Der erfindungsgemäß zu verwendende Wasserbasislack gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die
20 Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen und nichtmetallische Effektpigmente, wie zum
25 Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

- 10 Der Anteil der Pigmente an dem Wasserbasislack und dem Unidecklack kann außerordentlich breit variieren und richtet sich vor allem nach der Deckkraft der Pigmente, dem gewünschten Farbton und dem gewünschten optischen Effekt. Vorzugsweise sind die Pigmente in dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack in einer Menge von 0,5 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogenen auf das Gesamtgewicht des Wasserbasislacks, enthalten. Dabei kann auch das Pigment/Bindemittel Verhältnis, d. h. das Verhältnis der Pigmente zu den Polyurethanen sowie sonstigen gegebenenfalls vorhandenen Bindemitteln, außerordentlich breit variieren. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis bei 6,0 : 1,0 bis 1,0 : 50, bevorzugt 5 : 1,0 bis 1,0 : 50, besonders bevorzugt 4,5 : 1,0 bis 1,0 : 40, ganz besonders bevorzugt 4 : 1,0 bis 1,0 : 30 und insbesondere 3,5 : 1,0 bis 1,0 : 25.

Diese Pigmente können auch über Pigmentpasten in die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke eingearbeitet werden, wobei als Reibharze u.a. die Polyurethane (A) in Betracht kommen.

Für die Herstellung der Polyurethane kommen die vorstehend bei der Herstellung der Hydroprimer beschriebenen Ausgangsverbindungen in Betracht.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-
5 Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden.

10

Beispiele gut geeigneter Wasserbasislacke sowie die entsprechenden Lackierungen sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708
15 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745,
20 WO 97/49747, EP-A-0 401 565, EP-B-0 730 613 oder WO 95/14721 bekannt.

Besondere Vorteile bieten physikalisch härtende Wasserbasislacke, weswegen sie erfindungsgemäß bevorzugt angewendet werden.

25 Beispiele geeigneter Klarlacke sind Zweikomponentenklarlacke. Bekanntermaßen enthalten die Zweikomponentenklarlacke eine Komponente I mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Bindemittel und eine Komponente II mit mindestens einem Polyisocyanat. Die Komponenten I und II werden bis zu ihrer gemeinsamen Verwendung getrennt voneinander gelagert.

30

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel sind oligomere oder polymere, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

15

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

20 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemittel oder Harze sind Oligomere und Polymere. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

25

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Harze enthalten primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen. Es ist ein ganz wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß beide Arten von Hydroxylgruppen verwendet werden können. Dies ermöglicht es, die Reaktivität
5 der Harze über sterische Effekte gezielt zu steuern.

Die OH-Zahl der erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Harze kann sehr breit variieren und liegt vorzugsweise bei 10 bis 500, bevorzugt 20 bis 400 und insbesondere 30 bis 350 mg KOH/g.

10

Das Harz kann des weiteren mindestens eine funktionelle Gruppe enthalten, die beim Bestrahlen mit aktinischer Strahlung mit einer Gruppe ihrer Art oder einer anderen funktionellen Gruppe reagiert. Diese funktionellen Gruppen können bereits in den erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden
15 Harzen vorhanden sein oder nachträglich in die Harze durch polymeranaloge Reaktionen, eingeführt werden.

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen dieser Art sind Allyl-, Vinyl- Acrylat- oder Methacrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen. Bei der aktinischen
20 Strahlung kann es sich um elektromagnetische Strahlung wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahes IR-Licht (NIR) oder um Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen handeln.

Von den vorstehend beschriebenen Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemitteln
25 werden die Poly(meth)acrylate, die Polyester und die Polyurethane bevorzugt verwendet. Besondere Vorteile resultieren aus der gemeinsamen Verwendung der Poly(meth)acrylate und der Polyester.

Außer dem Bindemittel und den Polyisocyanaten können die erfindungsgemäß zu
30 verwendenden Zweikomponentenklarlacke noch die vorstehend beschriebenen

lacküblichen Additive in den bekannten wirksamen Mengen enthalten. Es versteht sich von selbst, daß hierbei nur solche Additive angewandt werden, die die Transparenz der Klarlackierung nicht beeinträchtigen. Weitere Beispiele geeigneter Additive für Klarlacke sind

- 5
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;
 - transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf
10 Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
 - Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder
15 Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304, DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden; und/oder
 - 20 - Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat.

Beispiele geeigneter Klarlacke für die Herstellung hochkratzfester Klarlackierungen sind organisch modifizierte Keramikmaterialien, welche auch unter der Marke ORMOCER® vertrieben werden.

- 25
- Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Applikation der vorstehend beschriebenen Beschichtungsstoffe durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende
30 Kunststoffsstoffteil als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage

bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Kunststoffsstück bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird. Welche Methode angewandt wird, richtet sich in erster Linie nach der Größe des Substrats. So wird man ein großes Kunststoffsstück in erster
5 Linie mit Hilfe beweglicher Applikationseinrichtungen beschichten.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel
10 Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das
15 Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem
20 geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

Sofern der Klarlack Bestandteile enthält, die mit aktinischer Strahlung vernetzbar sind, wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer
25 Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

Im allgemeinen werden die elektrisch leitfähige Hydroprimerschicht sowie die
30 helle Hydroprimerschicht, die Unidecklacksschicht, die Basislacksschicht und die

- Klarlackschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der erfindungsgemäßen Hydroprimerlackierung liegt diese Schichtdicke bei 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 60 und insbesondere 10 bis 40 µm, im Falle der hellen Hydroprimerschicht liegt diese Schichtdicke bei 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 60 und insbesondere 10 bis 40 µm, im Falle der Decklackierung liegt sie bei 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 µm, im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 12 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 µm, und im Falle der Klarlackierung liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 µm.
- 15 Die thermische Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen
- 20 bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5g Wasser/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.
- 25 Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100

°C und insbesondere 85 bis 100 ° C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 45 min.

Die thermische Härtung kann bei entsprechender stofflicher Zusammensetzung
5 des Beschichtungsstoffs durch die Härtung mit aktinischer Strahlung ergänzt werden, wobei insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen verwendet werden können. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies
10 kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschicht gewährleistet werden.

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

15

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu
20 öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-,
25 Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise
30 in R. Holmes, »U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks«, Coatings

and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache
5 Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch
alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und
Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen
10 angewandt (Dual Cure), können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend
eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet,
kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung
mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als
vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und
15 hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für jeden
Einzelfall besonders gut geeignet ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens
gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Die insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene
20 erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung enthält
die in der folgenden Reihenfolge übereinanderliegenden Schichten:

1a) eine erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung oder alternativ

25 1a) eine erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung und

1b) eine helle Hydroprimerlackierung sowie

2a) eine Unidecklackierung oder alternativ

- 2b) eine Basislackierung und
- 3) eine Klarlackierung sowie gegebenenfalls
- 5 4) eine hochkratzfeste Klarlackierung (Sealer).

Die erfindungsgemäßen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung auch bei sehr tiefen Temperaturen
10 und/oder nach Schwitzwasserbelastung sehr gut ausgewogen ist. So haben die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auch im Dampfstrahltest und werfen keine Probleme wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit, Rißbildung (mudcracking), Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen auf.

15

Insbesondere weist die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung einen hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (distinctiveness of the reflected image) und eine hervorragende Oberflächenglätte, auf. Sie ist witterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und kratzfest und
20 zeigt ein sehr gutes Reflow-Verhalten.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die sehr gute Überlackierbarkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung auch ohne Anschleifen. Dadurch kann sie leicht mit üblichen und bekannten hochkratzfesten Beschichtungsstoffen auf
25 der Basis organisch modifizierter Keramikmaterialien beschichtet werden.

Nicht zuletzt erweist es sich aber als ganz besonderer Vorteil, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Mehrschichtlackierung realisiert werden kann, welche überwiegend auf wäßrigen Beschichtungsstoffen basiert.

30

Demzufolge weisen auch die erfindungsgemäßen Kunststoffteile auch eine längere Gebrauchsdauer, einen besseren ästhetischen Eindruck beim Betrachter und eine bessere technologische Verwertbarkeit auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

5

Beispiel

**Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Hydroprimers und seine
Verwendung zur Herstellung einer erfindungsgemäßen farb- und
effektgebenden Mehrschichtlackierung**

10

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung wurde zunächst die Komponente I des erfindungsgemäßen Hydroprimers wie folgt hergestellt:

15

In einem Dissolver wurden 32 Gewichtsteile einer handelsüblichen Polyester-Polyurethan-Dispersion, 1,7 Gewichtsteile Aerosil, 1,3 Gewichtsteile eines handelsüblichen elektrisch leitfähigen Rußes, 6,0 Gewichtsteile einer handelsüblichen 3%igen Bentonepaste, 1,5 Gewichtsteile Butylglykol, 1,5
Gewichtsteile einer 52 %igen Netzmittellösung, 23 Gewichtsteile Titandioxid, 13
Gewichtsteile Bariumsulfat, 3,7 Gewichtsteile Talkum und 1,1 Gewichtsteile
eines handelsüblichen Emulgators während 20 Minuten und bis zu einer
Temperatur von 60°C miteinander vermischt. Hiernach wurde die resultierende
Mischung in einer Rührwerksmühle (ZWM-Mühle) bis zu einer Kornfeinheit von
12 bis 14µm (Hegman Keil 25) gemahlen. Anschließend wurden 10,2
Gewichtsteile Wasser und ein Gewichtsteil Xylol zugegeben, wodurch die
erfindungsgemäß zu verwendende Komponente I resultierte.

20
25

Die Komponente I wurde kurz vor der Applikation mit einem handelsüblichen
cycloaliphatischen Polyisocyanat (Desmodur® N 3400 von der Firma Bayer AG)

30

(Komponente II) im Gewichtsverhältnis I : II = 100 : 6 vermischt, wonach der resultierende erfindungsgemäße Hydroprimer durch pneumatische Spritzapplikation in einer Trockenfilmschichtdicke von 20 bis 25µm auf Kunststofftafeln aus Noryl® GTX 964 (handelsüblicher Blend aus Polyphenylenoxid und Polyamid) appliziert wurde. Die resultierende Hydroprimerschicht wurde während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und während 30 Minuten bei 90°C Objekttemperatur gehärtet.

Anschließend wurde die resultierende erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung mit einem handelsüblichen Wasserbasislack beschichtet, wonach die resultierende Wasserbasislackschicht während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet wurde. Hiernach wurde sie nach dem Naß-in-naß-Verfahren mit einem handelsüblichen Zweikomponentenklarlack beschichtet, wonach die Wasserbasislackschicht und die Klarlackschicht während 30 Minuten bei 90°C Objekttemperatur gemeinsam gehärtet wurden.

Nach einer zweitägigen Alterung der Tafeln bei 60°C wurden sie der bekannten Dampfstrahlprüfung nach DaimlerChrysler unterzogen. Hierbei kam es zu keinerlei Abplatzungen, was die hervorragende Haftung des erfindungsgemäßen Hydroprimers zu den Kunststoffteilen einerseits und zu der Wasserbasislackierung andererseits untermauerte.

Vergleichsversuch

Die Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Hydroprimers und seine Verwendung zur Herstellung einer herkömmlichen farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierung

Das Beispiel wurde wiederholt, nur daß dem Hydroprimer kein Xylol zugesetzt wurde. Im Gegensatz zum Beispiel kam es bei dem Vergleichsversuch bei der Dampfstrahlprüfung nach DaimlerChrysler zu starken Abplatzungen.

Patentansprüche

- 5 1. Elektrisch leitfähiger Hydroprimer für Kunststoffe, enthaltend
- I) mindestens eine Komponente, enthaltend
- A) mindestens eine wäßrige Polyurethandispersion und
- 10 B) mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment; und
- II) mindestens eine Komponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat,
- 15 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Komponenten I und/oder II mindestens ein aromatisches Lösemittel (D) enthält.
2. Der Hydroprimer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er das
- 20 oder die aromatischen Lösemittel (D) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Hydroprimers enthält.
3. Der Hydroprimer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
- 25 das aromatische Lösemittel (D) ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend unsubstituierte oder mit Alkyl-, Cycloalkyl-, Perhalogenalkyl-, Perhalogenycycloalkyl- Alkyloxy-, Cycloalkoxy- und/oder Perhalogenalkyloxygruppen mono-, di- oder trisubstituierte einkernige oder mehrkernige Aromaten oder Heteroaromaten, wobei die genannten
- 30 Gruppen auch cyclisch mit dem oder den aromatischen Kernen verknüpft sein können, sowie mit Nitril- und/oder Nitrogruppen und/oder

Halogenatomen mono-, di- oder trisubstituierte einkernige oder mehrkernige Aromaten oder Heteroaromaten.

4. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß einkernige Aromaten und/oder Heteroaromaten verwendet werden.
5. Der Hydroprimer nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzol, Toluol, o-, m- und/oder p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Hemellitol, Ethylbenzol, Cumol, p-Cymol, tert.-Butylbenzol, Chlorbenzol, o-, m- und/oder p-Dichlorbenzol, Fluorbenzol, o-, m- und/oder p-Difluorbenzol, Perfluorbenzol, Nitrobenzol, Benzonitril, Methoxybenzol, Ethoxybenzol oder Thiophen verwendet.
6. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethandispersion (A) mindestens ein Polyester-Polyurethan (A) mit (potentiell) kationischen funktionellen Gruppen (a11) oder (potentiell) anionischen funktionellen Gruppen (a12) und/oder nichtionischen funktionellen Gruppen (a13) auf der Basis von Polyalkylenethern enthält.
7. Der Hydroprimer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den potentiell kationischen funktionellen Gruppen (a11) um primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynggruppen, den kationischen funktionellen Gruppen (a11) um sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, den potentiell anionischen funktionellen Gruppen (a12) um Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen und den anionischen funktionellen Gruppen (a12) um Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen handelt.

8. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyester-Polyurethan (A) herstellbar ist durch die Umsetzung von

5

- Polyesterpolyolen und
 - Verbindungen, durch welche die stabilisierenden (potentiell) ionischen Gruppen (a11) oder (a12) und/oder die nichtionischen funktionellen Gruppen (a13) eingeführt werden, sowie
- 10
- Polyaminen und
- 15
- Aminolakoholen

mit Polyisocyanaten.

9. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole erhältlich sind durch Umsetzung von
- 20

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie
- 25
- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen.

10. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch leitfähige Pigmente (B) Metallpigmente, Leitfähigkeitsruße, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat, insbesondere Leitfähigkeitsruße, verwendet werden.
- 5
11. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er elektrisch nicht leitfähige Pigmente und/oder Lackadditive (C) enthält.
- 10
12. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Festkörpergehalt von 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Hydroprimer, aufweist.
- 15
13. Verwendung des Hydroprimers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.
14. Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Kunststoffteilen durch
- 20
- 1a) Applikation des elektrisch leitfähigen Hydroprimers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 und thermische Härtung der resultierenden Hydroprimeschicht, wodurch die elektrisch leitfähige Hydroprimerlackierung resultiert; oder alternativ
- 25
- 1b) Applikation des elektrisch leitfähigen Hydroprimers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, Trocken der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerschicht, Applikation einer hellen Hydroprimerschicht und gemeinsame thermische Härtung der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerschicht und der
- 30

hellen Hydroprimerschicht, wodurch die elektrisch leitfähige Hydroprimerlackierung und die helle Hydroprimerlackierung resultiert; und

5 2a) Applikation eines Unidecklacks und thermische Härtung der resultierenden Unidecklackschicht, wodurch eine Unidecklackierung resultiert; oder alternativ

10 2b) Applikation eines Wasserbasislacks und Antrocknen der resultierenden Wasserbasislackschicht und

15 3) Applikation eines Klarlacks und gemeinsame thermische Härtung oder thermische Härtung und Härtung mit aktinischem Licht der resultierenden Klarlackschicht und der Wasserbasislackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren.

15. Das Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man

20 4) die Klarlackierung (3) mit einem weiteren Klarlack beschichtet und die resultierende Klarlackschicht thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtet, wodurch eine hochkratzfeste Klarlackierung (Sealer) resultiert.

25 16. Farb- und oder effektgebende Mehrschichtlackierung für Kunststoffteile, die die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge übereinanderliegend enthält:

 1a) eine elektrisch leitfähige Hydroprimerlackierung oder alternativ

30 1a) eine elektrisch leitfähige Hydroprimerlackierung und

- 1b) eine helle Hydroprimerlackierung sowie
- 2a) eine Unidecklackierung oder alternativ
- 5 2b) eine Basislackierung und
- 3) eine Klarlackierung.
- 10 17. Die farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Klarlackierung (3) mit einem Sealer (4) beschichtet ist.
- 15 18. Kunststoffteile, beschichtet mit mindestens einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 16 oder 17 und/oder mindestens einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung, herstellbar gemäß Anspruch 14 oder 15.
- 20 19. Verwendung der Kunststoffteile gemäß Anspruch 18 für die Herstellung von Karosserien für PKW und für Kabinen von Nutzfahrzeugen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/00/09754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/06 C09D5/24 C08G18/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199339 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1993-306189 XP002160053 & JP 05 217147 A (KONICA CORP), 27 August 1993 (1993-08-27) abstract</p> <p>---</p>	1-7, 10, 11
A	<p>DE 196 44 615 C (HERBERTS GMBH) 12 March 1998 (1998-03-12) column 2, line 1 -column 6, line 68 claims 1-6</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1, 6, 13, 14, 16, 18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2001

Date of mailing of the international search report

22/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/09754

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198723 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1987-160457 XP002160054 & JP 62 095342 A (TOYO RUBBER IND CO LTD), 1 May 1987 (1987-05-01) abstract -----	1,6,7,10
A	US 5 696 196 A (DILEO DEREK A) 9 December 1997 (1997-12-09) column 1, line 59 -column 3, line 56 example 1 -----	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int. Application No

PCT/ 00/09754

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 5217147	A	27-08-1993	NONE	
DE 19644615	C	12-03-1998	CA 2240674 A WO 9818875 A EP 0870000 A JP 2000505141 T	07-05-1998 07-05-1998 14-10-1998 25-04-2000
JP 62095342	A	01-05-1987	JP 1580629 C JP 2002900 B	11-10-1990 19-01-1990
US 5696196	A	09-12-1997	US 5968600 A	19-10-1999

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198723 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1987-160457 XP002160054 & JP 62 095342 A (TOYO RUBBER IND CO LTD), 1. Mai 1987 (1987-05-01) Zusammenfassung -----	1,6,7,10
A	US 5 696 196 A (DILEO DEREK A) 9. Dezember 1997 (1997-12-09) Spalte 1, Zeile 59 -Spalte 3, Zeile 56 Beispiel 1 -----	1,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP00/09754

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 5217147	A	27-08-1993	KEINE		
DE 19644615	C	12-03-1998	CA 2240674	A	07-05-1998
			WO 9818875	A	07-05-1998
			EP 0870000	A	14-10-1998
			JP 2000505141	T	25-04-2000
JP 62095342	A	01-05-1987	JP 1580629	C	11-10-1990
			JP 2002900	B	19-01-1990
US 5696196	A	09-12-1997	US 5968600	A	19-10-1999



1

2